

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005656

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088617
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

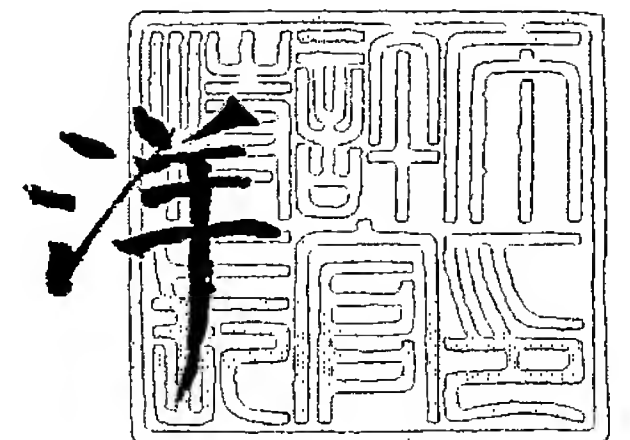
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 6 1 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 8 6 1 7]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学株式会社

2 0 0 5 年 2 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに工程 (A) (B) のうち少なくとも 1 つの工程を実施することを特徴とする酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法。

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

(B) 塩基の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

【請求項 2】

粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに工程 (A) を実施し、次いで工程 (B) を実施することを特徴とする請求項 1 に記載の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法。

【請求項 3】

塩基の水溶液がアルカリ金属炭酸水素塩の水溶液である請求項 1 に記載の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法。

【請求項 4】

粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニル中に含まれる不純物がカルボン酸類および／またはアルデヒド類である請求項 1 に記載の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法。

【請求項 5】

粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに上記工程 (A) (B) のうち少なくとも 1 つの工程を実施することを特徴とする精製酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルは、医農薬等の種々の化学品の原料として有用な化合物である。例えば、酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルとジアゾ酢酸エステル類とを反応させることにより、合成ピレスロイドの中間体として重要なシクロプロパン化合物を得ることができる（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0 0 0 3】

酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの製造法としては、例えば 3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オールと無水酢酸とを反応させる方法（例えば、非特許文献 2 参照。）等があるが、かかる製造法で得られる酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルには、通常、酢酸等のカルボン酸類； 3 - メチル - 2 - ブテナール等のアルデヒド類；などの、蒸留処理では除去が困難な不純物が含まれており、使用する際にはこれらの不純物が種々の悪影響を与える可能性があった。

【0 0 0 4】

【非特許文献 1】 Tetrahedron, 57, 6083 (2001)

【非特許文献 2】 J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 710 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

このような状況のもと、本発明者らは、粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに含まれるカルボン酸類、アルデヒド類などの不純物を簡便に除去して精製する方法について鋭意検討したところ、該不純物を効率よく除去し、酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルを精製できる方法を見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

すなわち、本発明は、粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに工程 (A) (B) のうち少なくとも 1 つの工程を実施することを特徴とする酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルの精製方法を提供するものである。

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

(B) 塩基の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

【発明の効果】

【0 0 0 7】

本発明によれば、医農薬等の種々の化学品の原料として有用な酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルを効率よく精製することが出来るため、工業的に有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 0 8】

本発明は、粗製の酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルに工程 (A) (B) のうち少なくとも 1 つの工程を実施することにより、酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルを精製することを目的とするものである。

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

(B) 塩基の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

【0 0 0 9】

酢酸 3 - メチル - 2 - ブテニルは、例えば 3 - メチル - 2 - ブテン - 1 - オールと無水酢酸とを反応させる方法（例えば、非特許文献 2 参照。）等の既知の製造方法により得ら

れる。本発明において、粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルとは、上記の製造方法等により得られた酢酸 3-メチル-2-ブテニルに、何ら精製工程を施すことなく取り出したものを用いてもよいし、本発明の上記工程 (A) (B) 以外の精製処理を施したものを用いてもよい。ここで、本発明の上記工程 (A) (B) 以外の精製処理とは、例えば蒸留処理、酸性水洗浄処理等が挙げられ、かかる粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニル中には、通常、例えば酢酸等のカルボン酸類；例えば 3-メチル-2-ブテナール等のアルデヒド類；などの、蒸留処理や酸性水洗浄処理等では除去が困難な不純物を含んでいる。かかる不純物の含量は、粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルを製造する条件によるため、特に限定されない。

【0010】

かかる粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルは、通常、無溶媒で用いるが、水と混和しない有機溶媒の溶液として用いてもよい。水と混和しない有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル、炭酸ジエチル等のエステル溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；例えばジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；などが挙げられる。

【0011】

工程 (A) において、粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルとアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液とを混合・攪拌する際の混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

【0012】

アルカリ金属亜硫酸水素塩としては、例えば亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。かかるアルカリ金属亜硫酸水素塩の使用量は、含まれるアルデヒド類に対して、通常 1 モル倍以上であればよく、上限は特に制限されない。

【0013】

アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液の濃度は、通常 0.5～20 重量%の範囲であり、好ましくは 1～10 重量%程度の範囲である。混合温度は、通常 0～100℃の範囲であり、好ましくは 30～60℃程度の範囲である。混合時間は、通常 5 分～5 時間程度の範囲である。

【0014】

粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルとアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液とを混合・攪拌した後に、有機層と水層を分離することにより、有機層として酢酸 3-メチル-2-ブテニルを得ることができる。かかる酢酸 3-メチル-2-ブテニルに含まれる 3-メチル-2-ブテナール等のアルデヒド類は、通常 0.1 重量%以下程度である。アルデヒド類の除去をさらに十分に行うため、得られた有機層を水と混合・攪拌し、有機層と水層を分離して有機層を得ることが好ましい。この場合の水の使用量、混合温度および混合時間は、上記したアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液との混合に準じて実施すればよい。

【0015】

工程 (B) において、粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルと塩基の水溶液とを混合・攪拌する際の混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

【0016】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；などが挙げられるが、塩基性が強いと酢酸 3-メチル-2-ブテニルの加水分解が促進されるため、好ましくはアルカリ金属炭酸水素塩が用いられる。かかる塩基の使用量は、含まれるカルボン酸類に対して、通常 1 モル倍以上であればよく、上限は特に制限されないが、酢酸 3-メチル-2-ブテニルの加水分解を抑制する目的で好ましくは 5 モル倍以下程度である。

【0017】

塩基の水溶液の濃度は、通常 0.5～20 重量%の範囲であり、好ましくは 1～10 重量%程度の範囲である。混合温度は、通常 0～50℃の範囲であり、好ましくは 5～30℃程度の範囲である。混合時間は、通常 5 分～2 時間程度の範囲である。

【0018】

粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルと塩基の水溶液とを混合・攪拌した後に、有機層と水層を分離することにより、有機層として酢酸 3-メチル-2-ブテニルを得ることができる。かかる酢酸 3-メチル-2-ブテニルに含まれる酢酸等のカルボン酸類は、通常 0.1 重量%以下程度である。カルボン酸類の除去をさらに十分に行う目的および残存塩基により酢酸 3-メチル-2-ブテニルの加水分解が進行することを抑制する目的において、得られた有機層を水と混合・攪拌し、有機層と水層を分離して有機層を得ることが好ましい。この場合の水の使用量、混合温度および混合時間は、上記した塩基の水溶液との混合に準じて実施すればよい。

【0019】

上記工程 (A) (B) は除去する目的の不純物の種類により、一方の工程のみ実施することもできるし、もちろん両方の工程を実施してもよい。つまりアルデヒド類の除去を目的とする場合には工程 (A) を実施すればよく、カルボン酸類の除去を目的とする場合には工程 (B) を実施すればよい。両方の工程を実施する場合の工程の順番は特に制限されず、工程 (A) を実施した後に工程 (B) を実施してもよいし、その逆の順番でもよい。ただし、工程 (A) において得られる酢酸 3-メチル-2-ブテニル中には亜硫酸ガス等の酸性物質が残存する可能性があり、かかる酸性物質を除去する目的で工程 (A) を実施した後に工程 (B) を実施することが好ましい。また、工程 (A) のみを実施する場合には、前記した残存する可能性のある亜硫酸ガス等の酸性物質を除去する目的で、得られた酢酸 3-メチル-2-ブテニルに不活性ガスを吹き込んでよい。

【0020】

かくして得られた酢酸 3-メチル-2-ブテニルは、必要に応じて蒸留処理等の通常の精製方法によって、さらに精製してもよい。

【実施例】

【0021】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0022】

実施例において、酢酸 3-メチル-2-ブテニルおよびそれに含まれる不純物の含量は、いずれもガスクロマトグラフィー面積百分率により求めた。

【0023】

実施例 1

窒素雰囲気下に、酢酸 3-メチル-2-ブテニル 97.88%、酢酸 0.34%、3-メチル-2-ブテナール 0.62% を含む粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニル 207 g に、5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 135 g を加え、40～50℃で 30 分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水 135 g を加え、同温度で 10 分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層を 15～25℃に冷却し、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 135 g を加え、同温度で 30 分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水 135 g を加え、同温度で 10 分間攪拌洗浄した後、静置分液した。得られた有機層を、窒素雰囲気下に蒸留し、酢酸 3-メチル-2-ブテニル 197 g を得た。沸点 70～71℃/5 kPa。

該精製酢酸 3-メチル-2-ブテニルには、酢酸 3-メチル-2-ブテニル 99.31%、3-メチル-2-ブテナール 0.01% が含まれており、酢酸は検出されなかった。

【0024】

参考例 1

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、トリフルオロメタンスルホン酸銅 (I)・トル

エン錯体 5. 2 mg、1, 1-ビス [(4 S) -tert-ブチル-2-オキサゾリン]
シクロプロパン 6. 7 mg および実施例 1 で得た精製後の酢酸 3-メチル-2-ブテニル
7. 5 mL を加えた後、21℃で 30 分攪拌し、不斉銅触媒を調製した。その後、ジアゾ
酢酸エチル 2. 3 g を実施例 1 で得た精製後の酢酸 3-メチル-2-ブテニル 3. 8 mL
に溶解した溶液を同温度で 4 時間かけて滴下し、さらに同温度で 30 分間攪拌、反応させ
たところ、2, 2-ジメチル-3-(アセトキシメチル) シクロプロパンカルボン酸エチル
を含む溶液を得た。収率は 72% (ジアゾ酢酸エチル基準) であった。

【0025】

参考例 2

実施例 1 で得た精製後の酢酸 3-メチル-2-ブテニルの代わりに、実施例 1 で用いた
粗製の酢酸 3-メチル-2-ブテニルを使用すること以外は、参考例 1 と同様に反応を行
った。2, 2-ジメチル-3-(アセトキシメチル) シクロプロパンカルボン酸エチルの
収率は 57% (ジアゾ酢酸エチル基準) であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粗製の酢酸 3 - メチルー 2 - ブテニルに含まれるカルボン酸類、アルデヒド類などの不純物を簡便に除去して精製する方法を提供すること。

【解決手段】 粗製の酢酸 3 - メチルー 2 - ブテニルに工程 (A) (B) のうち少なくとも 1 つの工程を実施することを特徴とする酢酸 3 - メチルー 2 - ブテニルの精製方法。

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

(B) 塩基の水溶液と混合・攪拌し、有機層と水層を分離する工程

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 8 8 6 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
氏 名 住友化学株式会社